

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—206116

⑤ Int. Cl.⁸
H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号
7924—5E

④ 公開 昭和58年(1983)12月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 電気二重層キャパシタ

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

① 特 願 昭57—89048

① 出 願 人 松下電器産業株式会社

② 出 願 昭57(1982)5月25日

門真市大字門真1006番地

③ 発 明 者 関戸聡

④ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層キャパシタ

2. 特許請求の範囲

- (1) 電解液を介し互に対向する1対の電極と上記両電極に電気的にそれぞれ接続された集電体とを有し、上記両電極がセルローズ系繊維よりなる不織布あるいは織布を不活性ガスあるいは真空中で熱分解して活性炭化した炭素繊維シートで構成されたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (2) 炭化繊維のかさ密度が0.04～0.10g/cm³の範囲にありかつBET比表面積が1000～1600cm²/gの説明にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。
- (3) 集電体がとり付けられかつ可撓性セパレータを介し互に対向した1対の電極が渦巻状に巻かれた上で電解液が充填された容器に収納されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。
- (4) セパレータを介し互に対向した1対の電極

が電解液を充填した集電体を兼ねる金属製容器に収納された上で、同じく集電体を兼ねる金属製容器により上記容器が密封されるとともに、上記1対の電極が上記容器ならびに蓋体にそれぞれ圧接されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

(5) 集電体がCr 30%以上のフェライト系ステンレス鋼、あるいはAlで構成されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第3項または第4項記載の電気二重層キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電気二重層キャパシタに関する。

電気二重層キャパシタは揮発性メモリー (RAM) の通電停止時のバックアップ、リレー動作など瞬時大電流供給用の電源、長時定数回路用キャパシタとしての利用分野をもつ。

一般に、電極と電解質との間に生ずる電気二重層容量は他の誘電体や半導体を利用する容量より直流静電容量が極めて大きく、これを電力の貯蔵用として用いる場合、2次電池より貯蔵密度は小

特開昭58-206116(2)

さいが、化学反応が行なわれないうちに長寿命が期待され、上記用途に多く使われるようになって来た。

これには分極性電極としては動作電圧の範囲内で化学的、電気化学的に不活性であることが必要で、その中でも安価な材料ということで炭素材料が主として使われている。炭素材料は粉末状のものが出発原料として使われ、これを電極とするには大別して2つの方法がとられていた。その一つは加圧成型して板状電極にし、その中に集電体を金属ネットの形で圧入するとか表面に金属を蒸着、あるいはスパッタでつける方法である。この方法で作られた電極は可撓性がなく、板状で使われるものに用いられている。今一つの方法は粉末を液体、結着剤、可塑剤と共にペースト状に練合し、集電体である金属ネットに塗布してシート状とするもので渦巻状に巻き取るものに主として用いられている。

いずれにしても粉末原料を出発原料とするものは使用の途次粉末が電極体から脱離し易く、脱離

したものは泳動によってアノード側に移動し、リーク電流を大きくしたり、短絡を起し易かった。この泳動を防止するためにはペースト電極では結着剤、可塑剤の量を多くすることがある程度効果があるが、これらの材料は電気化学的に安定であることが防止効果を持続させるのに主要である反面、これらの物質による有効面の被覆による減少を避けることができなかった。また、この泳動を防止する別の方法としてセパレータの孔径の小さいものを用いることがあるが、孔の数を多くしないと内部抵抗が高くなる。このようなセパレータはコスト的に高価である。

本発明は以上のような点に鑑みなされたものでセルローズ系繊維の不織布、あるいは織布を不活性ガス、あるいは真空中で活性炭化したシートを電極として用いることにより、炭素粒子の脱着泳動を起し難くし、孔径の大きい安価なセパレータでも長寿命を可能とするとともに、炭素繊維のすぐれた導電性によって集電も簡単なものとすることを可能とするものである。

以下に本発明の説明を行う。

ビスコース法で作ったセルローズの長繊維（径は約数μ）をドラムに約1mmの厚さに巻取ったものをドラム軸に平行な方向に切開した不織布、あるいは紡糸して約1mmの厚さに織った布を望素、A₂などの不活性ガス、あるいは真空中で約1500℃に加熱して熱分解せしめ、分解が終了したら水蒸気を窒素で飽和した不活性ガスを通じ冷却する。水蒸気を通ずることにより、比表面積は100cm²/g以下から1000~1600cm²/gの範囲に入るようになる。シートの密度は不織布の場合、糸の張力に関係し、織布の場合、紡糸の本数、撚り数、織および積糸の密度に関係する。シートの見掛け密度が0.04g/cm²より低い場合は繊維のからみが乏しくシートを形成するのが難しくなり、また0.1g/cm²より高くするのはシートを作る上で難しくなり、渦巻状に巻くことも難しくなる。炭素電極のかさ密度が0.04~0.10g/cm²の範囲であれば素子の容量は後述するように電極の重量（全量面積）に比例する。また、電

極の見掛けの抵抗率はこの範囲では10⁻²~10⁻¹Ωcmと極めて低い。

本発明によるキャパシタの構成例としては第1図、第2図に示すような2つの型がある。その一つは第1図(a)、(b)に示すような渦巻型電極を用いた例である。今一つは第2図(a)、(b)に示すような板状電極を用いた例である。なお第1図、第2図に共通に、図(a)は電極およびセパレータの素子組立前の状況を示す図、同じく図(b)は組立後の状況を示す図である。図中1は一つのシート状電極炭素繊維体である。1'は今一つのシート状電極炭素繊維体である。2はリードであり、3は集電体である。第1図(a)、(b)のような渦巻状電極を用いた場合においては、リード2および集電体3によって繊維体1を挟み込み、かしめ、あるいは熔接によって両者を固着せしめる。固着せしめる部分の炭素繊維部分は孔をあけられる。2'と3'は今一つの電極のそれぞれリードと集電体である。第2図(a)、(b)のような板状電極を用いた場合においては集電体およびリードを兼ねる容器および蓋体を

特開昭58-206116(3)

用いる。一つの電極炭素繊維体1に圧接する形で容器兼用の集電体3を、今一つの炭素繊維体に接する形で容器兼用の集電体3'を設ける。炭素繊維体と集電体との接触は $10 \sim 20 \text{ Kg/cm}^2$ の圧力をかけることによって実用上支障のないものが得られる(従来の粉末原料の特にペースト電極では集電体として金網ネットを全面に入れないと内部抵抗が高くなっていた)。4はセパレータである。本発明における電極は炭素の脱離が起り難いので孔径の大きい不織布からなるものを使う。5はセル容器である。板状電極を用いる場合は集電体と容器を兼ねており、集電体3がこれに相当する。6は封口パッキング材であり、電気絶縁性弾性体を用いる。7は電解質である。

次により具体的に本発明の実施例を、電解質としてテトラエチルアンモニウムパークロレートの1molプロピレンカーボネート溶液を電解質とした場合について説明する。まず、平織々布と不織布で比表面積 $1400 \text{ cm}^2/\text{g}$ の厚さ 0.7 mm と 1.0 mm の炭素繊維シートをつくり、それぞれ 22×100

と 18×18 の電極を切り出し、渦巻セルと板状セルを組立て定電流通電時の電圧変化から静電容量を求めた。第3図には電極重量に対する容量の関係を示している。図中には織布と不織布との差、渦巻状と板状との差とともに電極の嵩密度も表示してある。これによって嵩密度 $0.04 \sim 0.10 \text{ g/cm}^3$ の範囲であれば静電容量は電極重量のみに依存し、織布-不織布の差とが組立形状によらないことがわかる。これは多分、電極-電解質の界面々積に容量が支配されるためと思われる。嵩密度がこの範囲の外にあると組立が容易でなく低い方では電流分布が不均一になるなど別の効果が入ってくるためと思われる。この結果に基づき、本発明のものは織布(嵩密度 0.09 g/cm^3)-渦巻型のものを代表例として従来例との性能比較を第4~6図に示す。性能は 1.36 mA/cm^2 定電流で端子電圧3と0Vまで充放電した時の諸測定値で示した。第4図は静電容量の変化、第5図は充放電切り換え時の端子電圧のステップ状変化から求めた内部抵抗の変化、第6図は3V定電圧充電を所定

のサイクル経過後行なって求めたリーク電流の変化をそれぞれ示したものである。各図中Iは本発明によるキャパシタの特性を示し、IIは従来例として、内炭炭10gに対してメタノールを20ml、4非化ポリエチレンエマルジョン4mlの割合で加えたペーストをA2エキスパンドメタル集電体に充填し 0.7 mm の電極にしたものの特性を示す。炭素分重量比130%で本発明における139%と僅々同じであった。セパレータは本発明のものと同じものと、微孔の多数あるセラミーズ柱状ジュラガードをそれぞれ使ったもの(図中IIで示す)をとった。

以上に示した結果から本発明のものは従来のものに較べて静電容量がやや大きく、長寿命であり、また、内部抵抗およびリーク電流も小さく、サイクルによる変化も少ない。これはカーボン粒子の脱離が少ないためであり、セパレータに特別に孔径が小さいものにする必要があるなどの必要もない効果を有する。また、特別に金網集電体を電極の全面に入るようにしなくとも第5図に示したよ

うに内部抵抗を低くでき、大電流の通電ができる効果を有する。

A2については長い充放電の繰返しによる腐食によってリーク電流が大きくなるとか内部抵抗が高くなることがないことは第4~6図によって明らかであるが、特に数値で示さなかったがCr30%以上のフェライト系ステンレスで同様な効果が期待できる。

以上のように本発明によると諸特性のすぐれたキャパシタを容易に得ることができる。

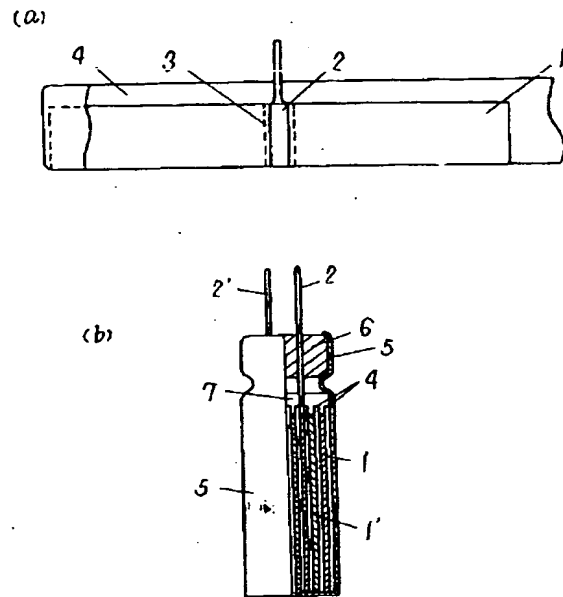
4、図面の簡単な説明

第1図(a)、(b)および第2図(a)、(b)はそれぞれ本発明による電気二重層キャパシタの構成を示す図で、このうち第1図(a)、(b)は渦巻状電極を用いた場合を示し、第2図(a)、(b)は板状電極を用いた場合を示す。第3図は本発明の実施例における電極カーボン重量と静電容量との関係を示す図、第4図、第5図、第6図はそれぞれ本発明の効果を説明するための図で、繰り返し充放電による特性の変化を示す。

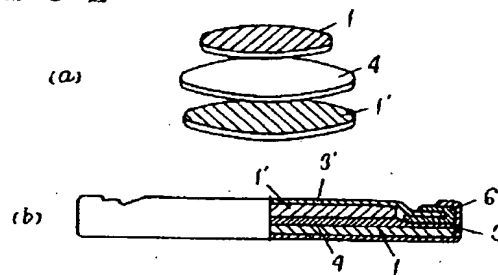
1, 1'.....炭素繊維体、3, 3'.....導電体。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

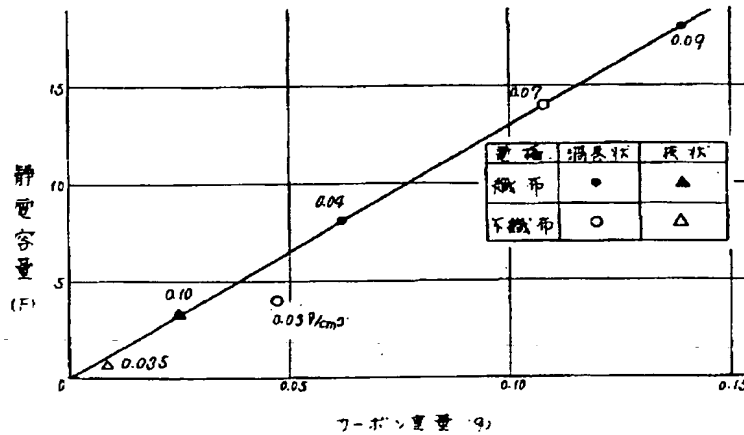
第 1 図



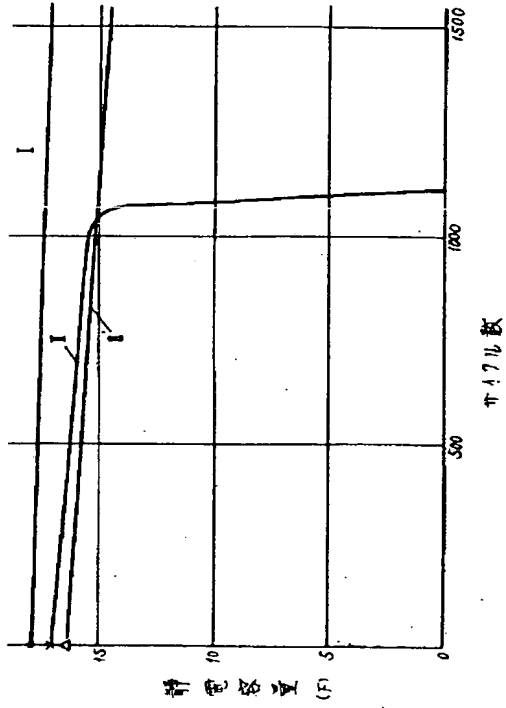
第 2 図



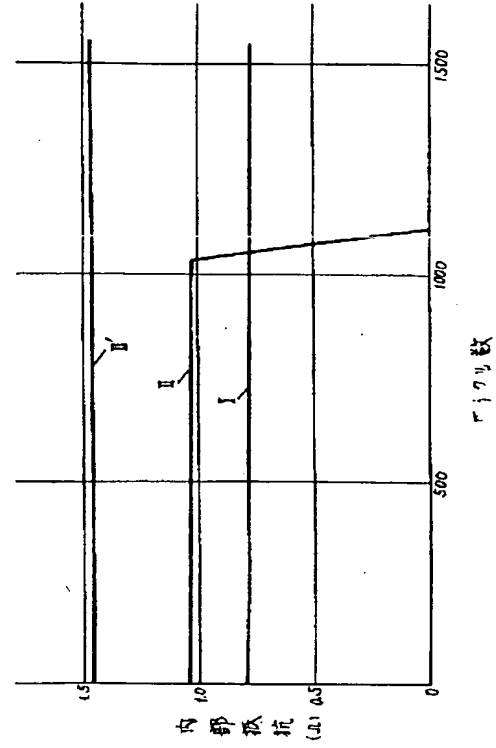
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

